

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-339808**

(43)Date of publication of application : **10.12.1999**

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : **10-150265**

(71)Applicant : **FUJIKURA LTD**

(22)Date of filing : **29.05.1998**

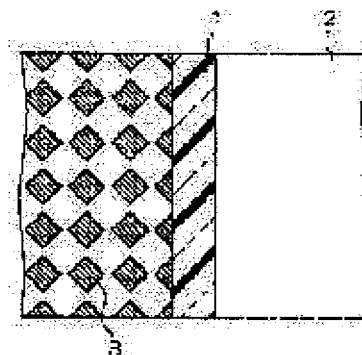
(72)Inventor : **MATSUI HIROSHI
IMAI TAKAYUKI
EDO TAKASHI**

(54) ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent an organic sulfur compound from being eluted into an electrolyte by providing a cover layer made of a cation exchangeable ion exchange resin on a thin film made of an electrode composition using the organic sulfur compound as an active material to manufacture an electrode.

SOLUTION: A cover layer 1 is provided on a thin film 3 so that the cover layer 1 made of a cation exchangeable ion exchange resin is located between an electrolyte 2 and the electrode composition thin film 3 using an organic sulfur compound as an active material. Nafion or Flemion is used as the ion exchange resin, it may be swelled by a plasticizer such as propylene carbonate or dimethyl carbonate, and the thickness of the cover layer 1 is set to about 0.5-150 μm . 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazol is used as the electrode composition thin film 3, and acetylene black or Ketjen black is used as the organic sulfur compound. When this electrode is used for a battery, an excellent cycle characteristic is applied.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339808

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 M 4/60
4/02
4/62
10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 4/60
4/02 C
4/62 Z
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-150265

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月29日

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ
東京都江東区木場1丁目5番1号

(72) 発明者 松井 浩志

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72) 発明者 今井 隆之

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72) 発明者 江戸 崇司

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

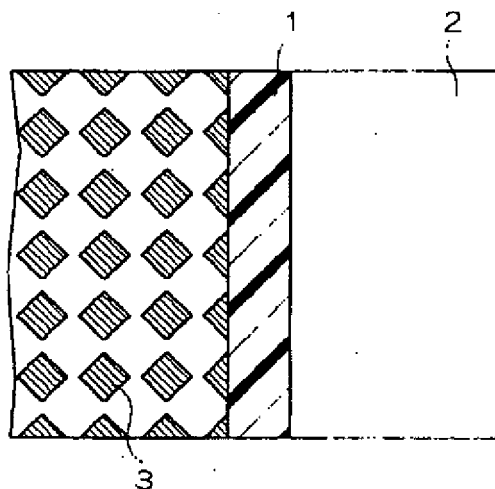
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外3名)

(54) 【発明の名称】 電 極

(57) 【要約】

【課題】 有機イオウ化合物の高エネルギー密度という特性を失わず、実用に耐え得るような優れたサイクル特性を有する電極を提供する。

【解決手段】 有機イオウ化合物を活物質とする電極組成物からなる薄膜3上に、カチオン交換性のイオン交換樹脂からなる被覆層1を設ける。または、有機イオウ化合物を活物質とする電極組成物と、カチオン交換性のイオン交換樹脂から電極組成物を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機イオウ化合物を活物質とした電極組成物からなる薄膜上に、カチオン交換性のイオン交換樹脂からなる被覆層を設けたことを特徴とする電極。

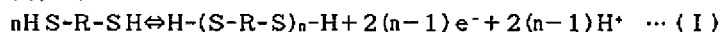
【請求項2】 有機イオウ化合物を活物質とした電極組成物に、カチオン交換性のイオン交換樹脂を配合してなる組成物からなることを特徴とする電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2次電池、コンデンサー、エレクトロクロミックディスプレイなどのデバイスなどに用いられ、特にリチウム二次電池の正極として用いられる電極に関する。

*



【0003】このようなレドックス反応を起こし得る化合物、すなわち分子内に少なくとも、メルカプト基を有する化合物（以下、有機イオウ化合物と略記）は、高エネルギー密度が期待できる化合物として注目されている。このようなジスルフィド系化合物を正極活性物質として用いた2次電池が、米国特許4,833,048号において提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記有機イオウ化合物を電池用正極材料として用いた場合、電池の放電によって、上記(I)式に示すように、有機イオウ化合物のポリマーの開裂反応が進行してモノマーが生成され、このモノマーの一部が電解質中に溶出してしまふ。この溶出したモノマーは、その後電池の充放電に関与しないため、溶出した分のモノマー成分は、充電によりポリマー成分に還元されることないので、この分の容量が減少し、次に電池を放電しても当初の容量を得ることができない。この現象は電池の充放電サイクルにより繰返され、モノマーが電解質中に溶出し続け、そのために充放電ごとに顕著な電池の容量劣化が見られる。このように、有機イオウ化合物を用いた電極においては、従来使用されているような無機系の正極活物質レベルの実用に耐え得るような優れたサイクル特性は得られていない。

【0005】本発明はこのような問題を解決するために、有機イオウ化合物の高エネルギー密度という性質を失わず、実用に耐え得るような優れたサイクル特性を有する電極を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために本発明は、有機イオウ化合物を活物質とする電極組成物からなる薄膜上に、カチオン交換性のイオン交換樹脂※
[ICF₂CF₂]_n-CF₂CF₂]



【0011】フレミオンは、上記ナフィオンの末端基の★50★スルホン基のかわりに、カルボキシル基を有するもの

*【0002】

【従来の技術】メルカプト基（-SHまたは-SM、Sは硫黄を、Mは一価の金属を示す）を有する化合物は、酸化により、メルカプト基が、プロトンまたは金属イオンを放出して、他の分子との間に、あるいはその分子内にジスルフィド結合（-SS-）を形成し、ジスルフィド基を有する化合物となる。また、この化合物は、還元により、ジスルフィド結合が解裂して、再度メルカプト基を有する化合物に戻る。したがって、メルカプト基を2個以上有する化合物の場合には、反応は重合、開重合反応となり、例えばジメルカプタン化合物の反応は、下記に示す化学式(I)のように表される。

※脂からなる被覆層を設けて、これを電極として用いた。

また、有機イオウ化合物を活物質とする電極組成物と、カチオン交換性のイオン交換樹脂から電極組成物を形成し、これを電極として用いた。

【0007】

【発明の実施の形態】有機イオウ化合物を活物質として用いた電極における、理論上の高エネルギー容量を実用的には得られない理由の一つに、良好なサイクル特性が得られないことが挙げられ、この原因として上述のように電池放電中の活物質である有機イオウ化合物のモノマー成分の電解質層への溶出が挙げられる。このため、本発明では、活物質であるモノマー成分の電解質層への溶出を抑制するための手段を提供し、電池のサイクル特性を向上させるようにした。すなわち、有機イオウ化合物を活物質とした電極組成物からなる薄膜上に、カチオン交換性のイオン交換樹脂からなる被覆層を設け、これを薄膜電極として用いた。また、有機イオウ化合物を活物質とした電極組成物に、カチオン交換性のイオン交換樹脂を配合し、複合化させたものを薄膜電極として用いた。

【0008】本発明に用いられるイオン交換樹脂としては、電極組成物の活物質の電解質層への溶出を抑制し、かつ電極組成物に必要とされる電気化学反応の妨げとならない程度のカチオン伝導度を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、ナフィオン、フレミオンなどが挙げられる。

【0009】このナフィオンは、下記化学式(II)式に示されるもので、本発明に用いる場合には、その末端基のプロトンを水酸化リチウムを用いてリチウム化したものを用いる。

【0010】

【化1】

で、下記化学式(III)式に示されるものであり、本発明に用いる場合には、ナフィオンと同様に末端基のプロトンに水酸化リチウムにてリチウム化したものを用いる。

$$[(CF_2CF_2)_n - CF_2CF]_x O(CF_2)_m COX \quad (III)$$

【0013】また、これらのイオン交換樹脂は、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、N-メチルホルムアミドなどに代表される可塑剤により膨潤されていてもよい。これらのイオン交換樹脂は、電解質液に添加されて膨潤されることによりイオン伝導体となるため、電池の電極と電解質との間に存在しても、その電気伝導性を阻害することがない。

【0014】本発明の電極組成物は、有機イオウ化合物を活性物質とするものである。電極組成物の活性物質となる有機イオウ化合物としては、分子内に2個以上のメルカプト基を有するものとして、例えば、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール（以下、DMcTと略記）、トリアジンチオール、ジチオグリコール、N, N, N', N'-テトラメルカプトエチレンジアミンなどのメルカプタン類、また、これらの化合物のメルカプト基のプロトンの一部もしくは全部をアルカリ金属塩で置き換えた化合物、またはこの化合物がジスルフィド結合により多量体を形成した化合物、例えばポリDMcTなどを用いることができる。

【0015】上記有機イオウ化合物には、電極として用いる場合には、導電性をもたせるため、正極膜中に適量の導電剤や、イオン伝導性高分子等を添加する。導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、フェルネスブラックなど導電性炭素粉末が、電極組成物に電子伝導性を付与するために好適に用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0016】そのほかに、イオン伝導性高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリフォスフェン、ポリシロキサンなどの高分子、もしくはこれらのうち少なくとも1種を含む高分子ブレンドに、アルカリ金属塩を添加したものなどを用いるのが望ましい。

【0017】上記アルカリ金属塩は、カチオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどが挙げられ、アニオンとしては、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、トリフロロメタンスルホン酸イオン、テトラフロロホウ酸イオン、ヘキサフロリン酸イオン、ビストリフロロメチルスルフォニルイミドイオンなどが挙げられる。

【0018】また、上記イオン伝導性高分子に、可塑剤として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチレンメチルカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルフォキシド、ジメチル

アミド、スルフォランなどの溶媒を必要に応じて配合しても構わない。

【0012】

【化2】

※メチルホルムアミド、スルフォランなどの溶媒を必要に応じて配合しても構わない。

【0019】図1は、本発明の電極の電池での配置の一例を示したものである。電解質2と、電極組成物からなる薄膜3との間には、イオン交換樹脂からなる被覆層1が位置するように設けられ、電極組成物中の活性物質である有機イオウ化合物が電解質2中に溶出するのを防ぐようになっている。上記電極組成物からなる薄膜3上に、上述のイオン交換樹脂からなる被覆層1を設けるには、例えば、以下に挙げるような方法がある。まず、上記電極組成物からなる薄膜3を作製する。この薄膜3は、電極組成物を溶剤に溶解し、その溶液を金属板などにキャストし、乾燥させて溶媒を除去することによって作製することができる。ついで、この薄膜3上に、上記イオン交換樹脂の溶剤に溶解したイオン交換樹脂溶液をキャストし、乾燥させて溶媒を除去する。このようにして、電解組成物からなる薄膜3上にイオン交換樹脂の被覆層1を形成することができる。または、予めイオン交換樹脂を溶剤に溶解した溶液を基板上にキャストするなどして得た被覆層1を、上記と同様にして製造した電極組成物からなる薄膜3にプレスなどを用いて圧着・保持させることにより形成することができる。また、電解質またはセパレータに固体状のものを着ける場合には、電池としてセットするときに、この電解質またはセパレータと上記電極組成物の薄膜との間に、上記イオン交換樹脂からなる薄膜を電解液で膨潤させたものを挟み込むことにより形成することもできる。

【0020】このときのイオン交換樹脂の被覆層1の厚さとしては、0.5~150μmの範囲とすることが好ましい。0.5μm未満であると活性物質の電解質層への溶出を抑制しきれず150μmを超えるとセルのインピーダンスが増大することとなって不都合となる。

【0021】また、電極組成物に、イオン交換樹脂を配合し、これらを複合化させることによって、電解質中への活性物質の溶出を抑制することができる。この場合には、上述の有機イオウ化合物、導電剤、イオン伝導性高分子等を溶剤に溶解した溶液に、イオン交換樹脂を溶剤に溶解した溶液を添加して混合し、この混合溶液をキャストして、乾燥させて溶剤を除去することにより、薄膜電極を得ることができる。

【0022】このときのイオン交換樹脂の配合量としては、有機イオウ化合物からなる電極組成物100重量部に対して5~300重量部配合するのが好ましい。5重量部未満であると活性物質の電解質層への溶出を抑制しきれず、300重量部を超えると正極のエネルギー密度が低下することとなって不都合となる。

【0023】このように、有機イオウ化合物を活物質とする電極の表面にイオン交換樹脂からなる被覆層を設けて電極として用いることによって、あるいは有機イオウ化合物を活物質とする電極組成物にイオン交換樹脂を配合してなる電極組成物を電極として用いることによって、活物質である有機イオウ化合物の電解質中への溶出を抑制することができる。また、イオン伝導性を阻害しない。よって、電極機能を低下させることなく、有機イオウ化合物からなる電極組成物のサイクル特性を向上させることができる。

【0024】本発明の電極を電池として用いる場合の電解質としては、上述のイオン伝導性高分子等を用いる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

（実施例1）有機イオウ化合物としてDMcTを用い、このDMcTをアセトニトリル中に溶解させ、この溶液をSUSの薄板（以下、SUS電極と称する）上にキャストし、風乾してDMcT膜を得た。一方、市販のナフィオン溶液（Aldrich製）をテフロンシート上にキャストし、溶剤を乾燥させて厚さ30 μ mの薄膜を得た。ついで、このナフィオンからなる薄膜を、上記DMcTの薄膜上に積層し、プレスすることにより固定した。なお、SUS電極上の未被覆部（ナフィオン膜端部より外側）はシリコーンを塗布することにより絶縁した。このようにして実施例1の電極を得た。

【0026】（実施例2）実施例1と同様にして、SUS電極に、DMcTの薄膜を形成させ、その上に、上記ナフィオン溶液をキャストして、乾燥させ、溶剤を除去してDMcT薄膜上に、ナフィオン被覆層を形成させて実施例2の電極を得た。

【0027】（実施例3）水酸化リチウムによりDMcTのプロトンにリチウムに置換することによってDMcTのリチウム塩を得、これを上記ナフィオン溶液に添加し、混合して均一な混合溶液とし、これを、実施例1と同様にしてSUS電極上にキャストし、風乾して溶剤を除去し実施例3の電極を得た。

【0028】（比較例1）DMcTをアセトニトリル中に溶解させこのスラリー溶液SUS電極上にキャスト

し、風乾して比較例1の電極を得た。

【0029】実施例1～3、比較例1の電極を用いて、サイクル特性について評価した。サイクル特性の評価は、これらの電極をそれぞれ電解液（0.5MLiBF₄を含むプロピレンカーボネート溶液）中に浸漬し、サイクリックボルタンメトリー（CV）により、掃引初期と、電位掃引を50サイクル実施した後の、ピーク電流値（アノード電流）を測定し、掃引初期のピーク電流値に対する50サイクル後のピーク電流値の割合を求め、結果を以下に示した。

実施例1： 95%

実施例2： 91%

実施例3： 92%

比較例1： 測定不能

比較例1については、DMcTは直ちに電解質中に溶解、拡散してしまい、掃引初期の電極のレドックス活性をほとんど維持することができず、50サイクルを実施することはできなかった。その値は、5サイクル目において、16%程度であった。

【0030】上記の結果から、本発明の実施例においては、50サイクルを経過した後も、その電極のレドックス活性を十分に維持することができ、サイクル特性に優れるものであることがわかる。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電極においては、有機イオウ化合物を活物質とする電極組成物の表面を、カチオン交換性のイオン交換樹脂で被覆して電極として用いた、あるいは有機イオウ化合物を活物質とする電極組成物と、カチオン交換性のイオン交換樹脂から電極組成物を形成し、これを電極として用いたものである。この電極を電池に用いた場合に、活物質である有機イオウ化合物が電解質中に溶解するのを抑制することができるものである。よって、この電極を用いた電池においては、優れたサイクル特性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電極の配置の一例を示した概略断面図である。

【符号の説明】

1…被覆層、2…電解質、3…薄膜

(5)

特開平11-339808

【図1】

